

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-217209

(43)Date of publication of application : 30.10.1985

(51)Int.Cl.

C08F 10/00
C08F 4/64

(21)Application number : 59-072150

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 11.04.1984

(72)Inventor : ISHIHARA NOBUHIDE
ASAHI SATOSHI
UOI NORITAKE

(54) PREPARATION OF POLYOLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyolefin, especially a high-molecular-weight atactic polypropylene in high catalytic activity efficiently, by using a catalyst consisting essentially of a specific transition metal compound and an organoaluminum compound containing an aluminoxane.

CONSTITUTION: An olefin is polymerized in the presence of a catalyst obtained from (A) a transition metal compound consisting of a hafnium compound [preferably bis(cyclopentadienyl) hafnium dichloride] shown by the formula (CP)₂ HfR₁R₂ (CP is cyclopentadienyl; R₁ and R₂ are 1W6C alkyl, H, halogen, etc.) and (B) an organoaluminum compound containing at least partially an aluminoxane obtained by reacting a trialkylaluminum with water, to give the desired polymer. The aluminoxane is preferably obtained by adding usually the trialkylaluminum to an organic solvent, blending them, reacting it with water at room temperature W under heating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-217209

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月30日

C 08 F 10/00
4/647445-4J
7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリオレフィンの製造方法

⑯ 特 願 昭59-72150

⑰ 出 願 昭59(1984)4月11日

⑱ 発 明 者 石 原 伸 英 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1218番地の2
 ⑱ 発 明 者 朝 日 敏 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1720番地
 ⑱ 発 明 者 魚 井 倫 武 市原市五井5336の40
 ⑲ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィンの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 遷移金属化合物および(B)有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒を用いてオレフィンを重合し、ポリオレフィンを製造するにあたり、(A) 遷移金属化合物として一般式 $(cp)_3HfR^1R^2$ (式中、cpはシクロペンタジエニル基を示し、 R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数1~6のアルキル基、シクロペンタジエニル基、水素原子あるいはハロゲン原子を示す。)で表わされるハフニウム化合物を用いるとともに、(B) 有機アルミニウム化合物の少なくとも一部としてトリアルキルアルミニウムと水との反応によって得られるアルミノキサンを用いることを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

(2) 有機アルミニウム化合物として、トリアルキルアルミニウムと水との反応によって得られるアルミノキサンおよびトリアルキルアルミニウム

を用いる特許請求の範囲第1項記載方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリオレフィンの製造方法に関し、詳しくは特定の成分組成からなる触媒を用いて、効率よくポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、特に高分子の²アタクチックポリプロピレンを製造する方法に関する。

従来からポリオレフィンの製造方法としては、いわゆるチーグラ触媒を用いる方法が広く知られているが、さらにチタンやジルコニウムなどのシクロペンタジエニル化合物とアルミノキサンからなる重合触媒を用いる方法が提案されている

(米国特許第3,242,099号明細書、特開昭58-19309号公報)。特に、特開昭58-19309号明細書には、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドとトリアルキルアルミニウムを水と反応させて得られるアルミノキサンとを触媒としてオレフィンを重合する方法が示されている。しかし、この方法では、得られるポリオレフィン、特にアタクチックポリプロピレンの分子量

が小さいという難点があるとともに、ここでもちいるアルミノキサンは、製造安定性に乏しく、性能の安定性が充分でないという難点があった。

そこで、本発明者らはこのような従来技術における難点を解決すべく種々の検討を重ねた結果、シクロペンタジエニル基を有するハフニウム化合物、特にビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジハライドならびにトリアルキルアルミニウムと水との反応によって得られるアルミノキサンを触媒として用いることにより、高い触媒活性にて高分子量のアタクチックポリプロピレンが効率良く得られることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。すなわち本発明は、

(A) 遷移金属化合物および(B)有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒を用いてオレフィンを重合し、ポリオレフィンを製造するにあたり、
(A) 遷移金属化合物として一般式 $(cp)_2HfR^1R^2$ (式中、cpはシクロペンタジエニル基を示し、 R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数1~6のアルキル基、シクロペンタジエニル基、水素原子あるいはハロゲン原

子を示す。)で表わされるハフニウム化合物を用いるとともに、(B)有機アルミニウム化合物の少なくとも一部としてトリアルキルアルミニウムと水との反応によって得られるアルミノキサンを用いることを特徴とするポリオレフィンの製造方法を提供するものである。

本発明の方法に用いる触媒は、上記(A)、

(B)成分を主成分とするものである。この触媒の(A)成分である遷移金属化合物としては、前述したように一般式 $(cp)_2HfR^1R^2$ で表わされる化合物が用いられるが、そのうち特に、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドが好ましい。

また、この触媒の(B)成分である有機アルミニウム化合物としては、少なくともその一部としてトリアルキルアルミニウムと水との反応によってえられるアルミノキサンが用いられる。ここでトリアルキルアルミニウムとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミ

3

ニウム、トリオクチルアルミニウムなど各種のものがあげられる。また、このアルミノキサンを調製するにあたっては、様々な条件下で行なうことができるが、通常はベンゼン、トルエン、キシレン等の有機溶媒に、トリアルキルアルミニウムを加えて混合し、しかる後に硫酸銅5水塩($CoSO_4 \cdot 5H_2O$)などの結晶水を有する塩あるいは水を加えて、室温~加温下で反応させれば、目的とするアルミノキサンが得られる。

本発明の方法にもちいる触媒の(B)成分としては、上述のアルミノキサンを単独で用いてもよいが、このアルミノキサンとトリアルキルアルミニウムを併用してもよい。ここで用いるトリアルキルアルミニウムは、アルミノキサンの調製原料であるトリアルキルアルミニウムと同じものであるが、また異なるものであってもよい。具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、^{イソ}ブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなど各種のものがあげられる。

4

なお、触媒の(B)成分としてアルミノキサンとトリアルキルアルミニウムを併用する場合、アルミノキサンとトリアルキルアルミニウムの使用割合はとくに制限はなく、各種条件により異なり一義的に定めることはできない。しかし、一般的には(B)成分である有機アルミニウム化合物全量に対して、アルミノキサンを50%以上(アルミニウム原子換算)とすることが好ましい。

本発明の方法では、上述の(A)遷移金属化合物および(B)有機アルミニウム化合物の(A)、

(B)両成分を触媒として用いてオレフィンを重合し、ポリオレフィンを製造する。

オレフィンの重合にあたっては、反応系に上述の触媒成分を加え、次いでこの系に原料であるオレフィンを導入する。

重合方法ならびに条件等は特に制限はなく、溶液重合、懸濁重合、気相重合等のいずれも可能であり、また連続重合、非連続重合のどちらも可能である。触媒成分の添加量は、溶液重合あるいは懸濁重合の場合を例にとれば、(A)成分をハフ

ニウム原子に換算して $0.0001 \sim 0.5 \text{ 重量} / \text{g}$ 、好ましくは $0.001 \sim 0.1 \text{ 重量} / \text{g}$ とし、(B)成分を(A)成分に対して、アルミニウム原子/ハフニウム原子として $1 \sim 100000$ 、好ましくは $100 \sim 10000$ とする。また反応系のオレフィン圧は、常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ が好ましく、反応温度は $0 \sim 200^\circ \text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 150^\circ \text{C}$ とする。重合に際しての分子量調節は公知の手段、例えば水素等により行なうことができる。なお反応時間は、原料であるオレフィンの種類等により異なるが、例えばエチレンの場合には1分間 \sim 2時間、プロピレンの場合には30分間 \sim 5.0時間の範囲で選定される。

本発明の方法で重合できるオレフィンは、各種のものがあり、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の直鎖モノオレフィン類をはじめ、4-メチルペンテン-1等の分岐モノオレフィン類、ブタジエン等のジエン類その他のものがあげられ、本発明は、これらの単独重合、あるいは各種オレフィン相互

の共重合に有効に利用できる。

本発明の方法によれば、用いる触媒の調製に際しての遷移金属化合物の消費量が少なく、また使用される遷移金属化合物はほとんど全量が触媒として利用されるため、廃棄処理のための設備を必要としない。しかも触媒活性が非常に高いため脱灰工程(触媒除去工程)が不要であり、その結果、ポリオレフィンの製造が極めて効率よく行なわれる。またこのポリオレフィンは、特に原料オレフィンとしてプロピレンを用いた場合には、高分子量のアタクチックポリプロピレンとなり、各種用途に有効に利用しうるものである。

次に本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

実施例1

(1) アルミノキサンの調製

トルエン 200 ml 中にトリメチルアルミニウム 47.4 ml (492 ミリモル) を加えて混合し、これに硫酸銅5水塩 ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 35.5 g (142 ミリモル) を10分間かけて徐々に添加

7

し、 20°C にて24時間反応させた。この間に、約 0.9 モル のメタンが発生した。次に、得られた反応溶液から硫酸銅を濾別し、トルエンを留去することにより、メチルアルミノキサン 12.4 g を得た。ここで得られたメチルアルミノキサンは、ベンゼンの凝固点降下法により測定した分子量は 721 であった。

(2) エチレンの重合

内容積 1 l のオートクレーブに、トルエン 400 ml と上記(1)でえられたメチルアルミノキサン 9 ミリモル およびビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド 0.009 ミリモル を順次加えて 50°C に昇温した。次に、このオートクレーブ中にエチレンを連続的に導入し、 $8 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ において1時間重合反応を行なった。反応終了後、メタノールを添加して触媒を分解した後、乾燥してポリエチレン 130.4 g をえた。この触媒の重合活性は $14000 \text{ kg/モル} \cdot \text{Hf} \cdot \text{hr}$ であった。

実施例2

内容積 1 l のオートクレーブに、トルエン 400

8

ml と上記実施例(1)で得られたメチルアルミノキサン 10.8 ミリモル およびビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド 0.018 ミリモル を順次加え、 20°C においてプロピレンを連続的に導入し、 $8 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ において8時間重合反応を行なった。反応終了後、メタノールを添加して触媒を分解した後、乾燥してポリプロピレン 54.5 g を得た。得られたポリプロピレンは、全量アタクチックポリプロピレンであり、その重量平均分子量は 16700 であった。

比較例1

実施例2において、メチルアルミノキサンの使用量を 6 ミリモル とし、かつビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドの代わりにビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド 0.01 ミリモル を用いたこと以外は、実施例2と同様にしてプロピレンの重合を行なった。その結果、アタクチックポリプロピレン 100 g が得られたが、その重量平均分子量は 4600 と低いものであった。

実施例 3

内容積 1 L のオートクレーブに、トルエン 400 ml と上記実施例 (1) で得られたメチルアルミノキサン 1.8 ミリモルおよびビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド 0.018 ミリモルを順次加え、20℃においてプロピレンを連続的に導入し、8 kg/cm²G において 8 時間重合反応を行なった。反応終了後、メタノールを添加して触媒を分解した後、乾燥してポリプロピレン 115.7g を得た。得られたポリプロピレンは、全量アタクチックポリプロピレンであり、その重量平均分子量は 38600 であった。

比較例 2

実施例 3 において、メチルアルミノキサンの使用量を 1.0 ミリモルとし、かつビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリドの代わりにビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド 0.01 ミリモルを用いたこと以外は、実施例 3 と同様にしてプロピレンの重合を行なった。その結果、アタクチックポリプロピレン 140 g が

得られたが、その重量平均分子量は 4100 と低いものであった。

実施例 4

内容積 1 L のオートクレーブに、トルエン 400 ml、トリエチルアルミニウム 4.5 ミリモルおよび実施例 1 (1) で得られたメチルアルミノキサン 4.5 ミリモルならびにビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド 0.009 ミリモルを順次加えて 50℃に昇温した。次に、このオートクレーブ中にエチレンを連続的に導入し、8 kg/cm²G において 1 時間重合反応を行なった。反応終了後、メタノールを添加して触媒を分解した後、乾燥してポリエチレン 125.5g を得た。この触媒の重合活性は 14000 kg/モル・11f・hr であった。

特許出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 久保田 壽郎

昭 62. 8. 17 発行

手続補正書 (自発)

昭和 62 年 5 月 19 日

特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

昭和 59 年特許願第 72150 号 (特開 昭 60-217209 号, 昭和 60 年 10 月 30 日 発行 公開特許公報 60-2173 号掲載) については特許法第 17 条の 2 の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
C08F 10/00 4/64		7445-4J 7167-4J

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

特願昭 59 - 72150

2. 発明の名称

ポリオレフィンの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

出光興産株式会社

4. 代理人

〒104

住所 東京都中央区京橋 1 丁目 1 番 10 号

西勘ビル 5 階

氏名 (7407) 弁理士 久保田 稔 郎

電話 (275) 0721 番

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

明細書第 8 頁下から 2 行目の「硫酸銅 5 水塩
($H_2SO_4 \cdot 5H_2O$)」を「硫酸銅 5 水塩
($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)」に訂正する。

(以上)